

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002 年 8 月 22 日 (22.08.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/064662 A1

(51) 国際特許分類: C08G 63/66, C08L 67/07
(21) 国際出願番号: PCT/JP02/01249
(22) 国際出願日: 2002 年 2 月 14 日 (14.02.2002)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語

藤沢市 本藤沢 3 丁目 6 番 8 号 Kanagawa (JP). 亀山
敦 (KAMEYAMA, Atsushi) [JP/JP]; 〒221-0822 神奈川
県 横浜市神奈川区 西神奈川 1 丁目 10 番 3 号 ク
リオ東神奈川客番館 705 号室 Kanagawa (JP). 佐々
木 正樹 (SASAKI, Masaki) [JP/JP]; 〒355-0222 埼玉県
比企郡 嵐山町大字大蔵 388 番地 太陽インキ製
造株式会社嵐山事業所内 Saitama (JP). 日馬 征智
(KUSAMA, Masatoshi) [JP/JP]; 〒355-0222 埼玉県 比
企郡 嵐山町大字大蔵 388 番地 太陽インキ製造株
式会社嵐山事業所内 Saitama (JP).

(30) 優先権データ:
特願2001-38579 2001 年 2 月 15 日 (15.02.2001) JP
特願2001-38788 2001 年 2 月 15 日 (15.02.2001) JP

(74) 代理人: 吉田 繁喜 (YOSHIDA, Shigeki); 〒169-0075 東
京都 新宿区 高田馬場二丁目 14 番 2 号 原田ビル
1103 号 Tokyo (JP).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 学校法
人神奈川大学 (KANAGAWA UNIVERSITY) [JP/JP];
〒221-8686 神奈川県 横浜市神奈川区 六角橋 3 丁目
27 番 1 号 Kanagawa (JP). 太陽インキ製造株式会社
(TAIYO INK MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP];
〒176-8508 東京都 練馬区 羽沢二丁目 7 番 1 号 Tokyo
(JP).

(81) 指定国 (国内): CA, CN, IN, KR, SG, US, VN.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西久保 忠臣
(NISHIKUBO, Tadatomi) [JP/JP]; 〒251-0875 神奈川県

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: UNSATURATED POLYESTER COMPOUND, RESIN CURABLE WITH ACTINIC ENERGY RAY, PROCESSES
FOR PRODUCING THESE, AND CURABLE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 不飽和ポリエステル化合物、活性エネルギー線硬化性樹脂、それらの製造方法及び硬化性組成物

(57) Abstract: A compound (a) having at least two octane rings per molecule is reacted with a compound (b) having at least two
carboxyl groups per molecule and an unsaturated monocarboxylic acid (c) in the presence of an accelerator in such a proportion that
the molar ratio of the compound (b) to the compound (a) is in the range of 0.1<(b)/(a)<1. Thus, an unsaturated polyester compound
is obtained which has an ethylenically unsaturated group at an end and a hydroxymethyl group in a side chain. The resultant un-
saturated polyester compound (A') is reacted with a polybasic acid anhydride (d) to thereby obtain an alkali-soluble resin curable
with actinic energy rays. By mixing the unsaturated polyester compound (A') and/or the actinic-energy-ray-curable resin (A) with a
polymerization initiator (B), a composition is obtained which is photocurable and/or heat-curable.

[続葉有]

WO 02/064662 A1



(57) 要約:

(a) 1分子中に少なくとも2つのオキセタン環を有する化合物と、(b) 1分子中に少なくとも2つのカルボキシル基を有する化合物及び(c) 不飽和モノカルボン酸とを、反応促進剤の存在下、上記化合物(a)と(b)の割合がモル比で $0.1 < (b) / (a) < 1$ の範囲で反応させることにより、末端にエチレン性不飽和基、側鎖にヒドロキシメチル基を有する不飽和ポリエステル化合物が得られる。得られた不飽和ポリエステル化合物(A')に対して、さらに(d) 多塩基酸無水物を反応させることによって、アルカリ可溶性の活性エネルギー線硬化性樹脂が得られる。該不飽和ポリエステル化合物(A')及び／又は活性エネルギー線硬化性樹脂(A)と重合開始剤(B)を混合することにより、光硬化性及び／又は熱硬化性の組成物が得られる。

- 1 -

明 細 書

不飽和ポリエステル化合物、活性エネルギー線硬化性樹脂、
それらの製造方法及び硬化性組成物

5

技術分野

本発明は、種々の分野において光硬化性成分及び／又は熱硬化性成分として有利に用いることができる新規な不飽和ポリエステル化合物、それから得られるアルカリ可溶性の活性エネルギー線硬化性樹脂、及びそれらの製造方法に関する。

10

本発明はさらに、上記不飽和ポリエステル化合物を含有し、紫外線又は電子線などの活性エネルギー線の照射により速やかに硬化し、あるいはさらに加熱によって硬化し、柔軟性（耐屈曲性）と強度を兼ね備え、かつ、基材との密着性に優れた硬化物を与える硬化性組成物に関する。さらにまた、本発明は、上記活性エネルギー線硬化性樹脂を含有し、アルカリ水溶液による現像が可能で、耐熱性、電気絶縁性、密着性などに優れた塗膜を形成し得る活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に関する。

15

背景技術

活性エネルギー線の照射による樹脂の硬化は、その硬化速度が速いことなどから、金属塗装、木材コーティング、印刷インキ、電子材料などに広く利用されている。これらの分野において用いられる光硬化性組成物は、一般的に、不飽和二重結合を有するプレポリマー、重合性モノマー、及び光重合開始剤を必須成分としている。光硬化性成分として主に用いられる前記プレポリマーとしては、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、及びエポキシアクリレートが挙げられる。これらプレポリマーは、重合性の不飽和基を有しているので、活性エネルギー線の照射によりラジカルを発生する化合物（光重合開始剤）と混合することで架橋可能である。

20

25

しかしながら、ポリエステルアクリレートは、側鎖に水酸基などの極性基

がほとんど存在しないため、更なる変性反応に用いることが不可能である。
一方、ウレタンアクリレートは、基材との密着性には優れるものの、耐熱性
に劣るウレタン結合を有しているためその用途は限定されている。また、エ
ポキシアクリレートは、物性面で最も優れており、種々の分野での応用がな
5 されているが、主に2級の水酸基を有するため、密着性の点では満足すべき
性能が得られていないのが現状である。

さらに、前記のようなラジカル重合性のプレポリマーは、一般に分子量が
小さく、活性エネルギー線の照射により瞬間的に硬化するため、塗膜中に残
留応力が生じ、基材への密着性、機械的特性が低下する問題点があった。こ
10 のような問題点を解決するために、オキセタンのカチオン重合を硬化反応と
して使用する組成物が報告されているが、ラジカル重合性のプレポリマー又
はモノマーと比べて、使用できる材料の種類が少ないため、所望の硬化物特
性を達成することは困難であった。

他方、硬化性組成物の実際の応用面においては、例えば、電子部品をプリ
15 ント配線板に実装する際に行われるはんだ付け工程において、不要部分への
はんだ付着防止及び回路の保護のためにソルダーレジストが用いられてい
る。最近では、写真法によりパターンを形成する現像型ソルダーレジストが普
及しており、環境への配慮、コストの面からアルカリ現像型が主流となっ
ている。これら現像型ソルダーレジストに使用されるベース樹脂としては、エ
20 ポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸を反応させた後、変性樹脂中に生成した水
酸基と酸無水物を反応させて得られる感光性樹脂が一般的に用いられてい
る。

最近では、I CやL S Iの高密度化に伴い、プリント配線板の回路幅及び
回路間隔の縮小が必要となってきた。さらに、これら実装部品の作動周波数
25 が向上し、それに伴い部品からの発熱量が大きくなり、プリント配線板には
従来以上の熱安定性も求められてきている。しかしながら、エポキシ樹脂を
出発原料とする感光性樹脂では、酸無水物との結合が主に2級の水酸基であ
り、長時間高温にさらすと結合の切断が起こり易く、そのため、絶縁性、耐
熱性などの特性低下、及び分解した酸無水物の飛散による回路の汚染などの

点で未だ改善すべき点が残されていた。また、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂を原料とした感光性樹脂は、その硬化物は硬くて脆いものであり、ヒートサイクル時のクラックの発生や、フレキシブルプリント配線板への応用ができない等の制限があった。

- 5 このような問題点を解決するために、例えば特開 2 0 0 0 - 1 5 9 8 7 5 号には、エポキシ樹脂と不飽和モノカルボン酸に特殊な酸無水物を反応させて得られる感光性樹脂が開示されている。また、特開 2 0 0 0 - 3 2 1 7 6 6 号には、不飽和モノカルボン酸と飽和モノカルボン酸の混合物をエポキシ樹脂に付加反応し、引き続き、酸無水物で変成して得られる感光性樹脂が開示されている。しかしながら、いずれの場合も出発原料はエポキシ樹脂であり、エポキシ樹脂の有する硬くて脆い性質を改良することは困難であり、従来より指摘される諸問題を解決するには至っていないのが現状である。

- 10 また最近、新しい有機反応の創製や、その高分子反応への応用の観点から、4員環エーテルであるオキセタン環の開環付加反応を利用した有機合成が報告されており、例えばオキセタン化合物と活性エステルとの付加反応 (T. Nishikubo and K. Sato, Chem Lett., 697 (1992)) や、多官能オキセタンとジカルボン酸との重付加反応による側鎖 1 級の水酸基を有するポリエステルの合成 (T. Nishikubo, A. Kameyama, and A. Suzuki, Reactive & Functional Polymers, 37, 19 (1998)) が報告されている。

- 20 さらに、特開平 1 0 - 1 6 8 1 2 0 号公報には、カルボキシル基含有樹脂にオキセタン基含有 (メタ) アクリレートモノマーを開環付加するか、あるいはオキセタン環を含有する樹脂にカルボキシル基含有不飽和モノマーを開環付加することで、活性エネルギー線硬化型樹脂を製造する方法が開示されている。

- 25 しかしながら、前記したような公知文献にも、本発明の化合物類及びそれから得られる活性エネルギー線硬化性樹脂並びにそれらを用いた硬化性組成物に関する記載は無い。

本発明の目的は、短時間の活性エネルギー線の照射により速やかに硬化すると共に、加熱による硬化も可能であり、かつ、側鎖に 1 級の水酸基を有す

- 4 -

ることにより各種基材に対する密着性に優れ、また他の諸特性にも優れた硬化物を与える不飽和ポリエステル化合物を提供することにある。

さらに本発明の目的は、このような不飽和ポリエステル化合物を生産性良く製造できる方法を提供することにある。

- 5 本発明の別の目的は、上記のような不飽和ポリエステル化合物から得られ、耐熱性、熱安定性、及び強靱性に優れた新規なアルカリ可溶性の活性エネルギー線硬化性樹脂を提供することにある。

さらに本発明の別の目的は、このような活性エネルギー線硬化性樹脂を生産性良く製造できる方法を提供することにある。

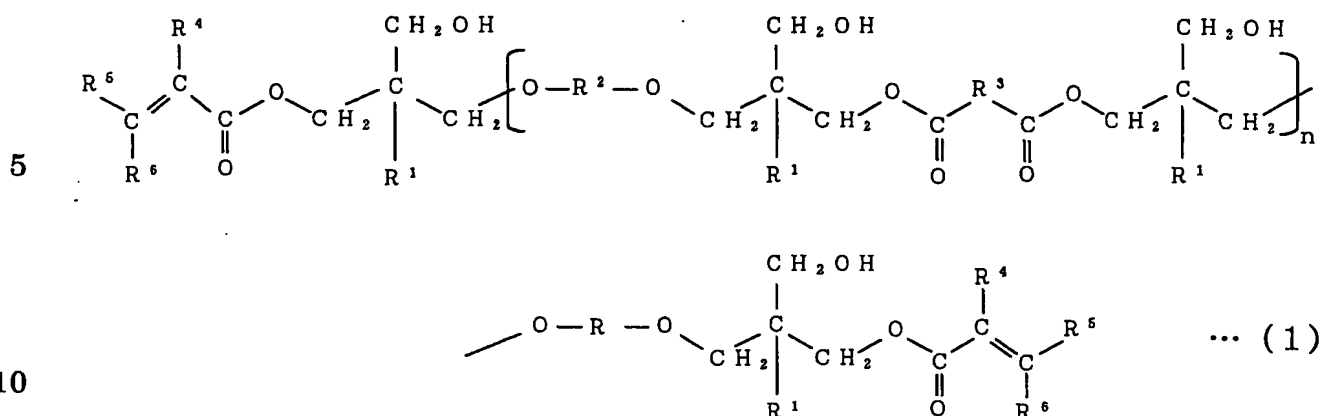
- 10 本発明のさらに他の目的は、紫外線又は電子線などの活性エネルギー線の照射により速やかに硬化し、あるいはさらに加熱によって硬化し、柔軟性（耐屈曲性）と強度を兼ね備え、かつ、基材に対する密着性等の諸特性に優れた硬化物が得られる硬化性組成物、特にアルカリ現像可能な活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を提供することにある。

15

発明の開示

- 前記目的を達成するために、本発明の第1の側面によれば、（a）1分子中に少なくとも2つのオキセタン環を有する化合物と、（b）1分子中に少なくとも2つのカルボキシル基を有する化合物及び（c）不飽和モノカルボン酸との反応から得られる、末端にエチレン性不飽和基、側鎖にヒドロキシメチル基を有する不飽和ポリエステル化合物（A'）が提供される。
- 20

好適な態様においては、下記一般式（1）で表わされ、末端にエチレン性不飽和基、側鎖にヒドロキシメチル基を有する不飽和ポリエステル化合物が提供される。



式中、 R^1 は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基、 R^2 は2官能オキセタン残基、 R^3 はジカルボン酸残基、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、アリール基、アラルキル基、シアノ基、フッ素原子、又はフリル基を表わし、 n は1～300、好ましくは1～150、さらに好ましくは1～50の整数である。

本発明の不飽和ポリエステル化合物（A'）は、オキセタン環の開環反応によって生成する1級の水酸基と、不飽和二重結合を併せ持つ特定の構造を有するため、短時間の活性エネルギー線の照射により速やかに硬化すると共に、不飽和二重結合の存在により熱ラジカルによる加熱硬化が可能であり、また、上記側鎖の1級水酸基の存在のために水酸基と反応し得る硬化剤（例えば、イソシアネート類）の添加により加熱硬化も可能である。しかも、1級水酸基の水素結合性によつて、得られた硬化物は各種基材に対して優れた密着性を示す。従つて、本発明の不飽和ポリエステル化合物は、様々の分野において、硬化性組成物の光硬化性成分や熱硬化性成分などとして有利に用いることができる。

本発明の第2の側面によれば、（a）1分子中に少なくとも2つのオキセタン環を有する化合物と、（b）1分子中に少なくとも2つのカルボキシル基を有する化合物及び（c）不飽和モノカルボン酸とを、反応促進剤の存在下、上記化合物（a）と化合物（b）の割合がモル比で $0.1 < (b) / (a) < 1$ の範囲で反応させることを特徴とする不飽和ポリエステル化合物の製造

方法が提供される。

このような本発明の方法によれば、上記のような不飽和ポリエステル化合物を収率良く製造できる。

5 本発明の第3の側面によれば、前記不飽和ポリエステル化合物（A'）に対して、さらに（d）多塩基酸無水物を反応させて得られる活性エネルギー線硬化性樹脂（A）が提供される。

10 本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂（A）は、前記不飽和ポリエステル化合物（A'）に対して、さらに多塩基酸無水物（d）を反応させて得られるものであるため、短時間の活性エネルギー線の照射により速やかに硬化すると共に、アルカリ水溶液に可溶であり、また熱安定性及び耐熱性に優れている。

15 本発明の第4の側面によれば、前記不飽和ポリエステル化合物（A'）に対して、さらに（d）多塩基酸無水物を反応させる方法であって、前記不飽和ポリエステル化合物（A'）を、反応促進剤の存在下、1分子中に少なくとも2つのオキセタン環を有する化合物（a）と1分子中に少なくとも2つのカルボキシ基を有する化合物（b）の割合がモル比で $0.1 < (b)/(a) < 1$ の範囲で反応させて製造することを特徴とする活性エネルギー線硬化性樹脂の製造方法が提供される。好適な態様においては、前記不飽和ポリエステル化合物（A'）中のヒドロキシメチル基の1化学当量に対して、多塩基酸無水物（d）を0.1～1.0モル反応させる。

20 このような本発明の方法によれば、前記活性エネルギー線硬化性樹脂を収率良く製造できる。

25 本発明の第5の側面によれば、（A'）前記不飽和ポリエステル化合物及び（B）重合開始剤を必須成分として含有することを特徴とする硬化性組成物が提供される。好適な態様においては、前記不飽和ポリエステル化合物（A'）は、前記一般式（1）で表わされ、末端にエチレン性不飽和基、側鎖にヒドロキシメチル基を有する不飽和ポリエステル化合物である。

さらに本発明の第6の側面によれば、活性エネルギー線硬化性樹脂を含有する硬化性組成物が提供され、その基本的な態様は、（A）前記活性エネルギー

ギー線硬化性樹脂及び（Ｂ）光重合開始剤を必須成分として含有することを特徴としており、さらに好適な態様は、（Ａ）前記活性エネルギー線硬化性樹脂、（Ｂ）光重合開始剤、（Ｃ）希釈剤、及び（Ｄ）１分子中に少なくとも２つ以上のオキシラン基及び／又はオキセタニル基を有する化合物を必須成分として含有することを特徴としている。

前記のような不飽和ポリエステル化合物を光硬化性成分及び／又は熱硬化性成分として含有する本発明の硬化性組成物は、短時間の活性エネルギー線の照射により速やかに硬化すると共に、加熱硬化も可能であり、また主鎖がエーテル結合とエステル結合の直鎖状構造のため、これを硬化性成分として含有する組成物は硬化収縮が少なく、各種基材に対する密着性に優れると共に、柔軟性（耐屈曲性）と強度を兼ね備え、さらには主鎖のポリエステル構造に起因する優れた機械的特性も有する硬化物が得られる。

また、前記のような活性エネルギー線硬化性樹脂を光硬化性成分として含有する本発明の組成物は、紫外線又は電子線などの活性エネルギー線の照射により速やかに硬化すると共に、アルカリ現像可能であり、また柔軟性（耐屈曲性）と強度を兼ね備え、かつ、基材に対する密着性、耐熱性、熱安定性、電気絶縁性等の諸特性に優れた硬化物が得られる

図面の簡単な説明

図１は、合成例１で得られた不飽和ポリエステル化合物のＩＲスペクトルである。

図２は、合成例７で得られた樹脂のＩＲスペクトルである。

図３は、合成例９で得られた樹脂のＩＲスペクトルである。

発明を実施するための最良の形態

本発明者らは、（ａ）１分子中に少なくとも２つのオキセタン環を有する化合物（以下、多官能オキセタン化合物という）と、（ｂ）１分子中に少なくとも２つのカルボキシル基を有する化合物（以下、多官能カルボン酸という）との重付加反応を行なう際に、（ｃ）不飽和モノカルボン酸の共存下、

及び／又は重付加反応終了後に不飽和モノカルボン酸（c）を添加しさらに付加反応を行なうことにより、ポリマーの末端に重合性の不飽和基が導入され、かつ、側鎖に1級水酸基であるヒドロキシメチル基を有する不飽和ポリエステル化合物（A'）が得られること、及びこの化合物は、オキセタン環の開環反応によって生成する1級の水酸基と、末端に不飽和二重結合を併せ持つ特定の構造を有するため、短時間の活性エネルギー線の照射により速やかに硬化すると共に、不飽和二重結合の存在により熱ラジカルによる加熱硬化が可能であり、また、上記側鎖の1級水酸基の存在のために水酸基と反応し得る硬化剤（例えば、イソシアネート類）の添加により加熱硬化も可能であること、かつ、1級水酸基の水素結合性によって、得られた硬化物は各種基材に対して優れた密着性を示すこと、さらに、主鎖がエーテル結合とエステル結合の直鎖状構造のため、これを硬化性成分として含有する組成物は、硬化収縮が少なく、柔軟性（耐屈曲性）と強度を兼ね備え、さらには主鎖のポリエステル構造に起因する優れた機械的特性も有する硬化物を与えることを見出した。また、このような化合物の工業的に有利な製造方法も見出した。

本発明者らは、さらに鋭意研究の結果、主鎖にエステル結合とエーテル結合を有する構造の前記不飽和ポリエステル化合物（A'）をバックボーンポリマーとしてカルボキシル基を導入した活性エネルギー線硬化性樹脂（A）は、硬化収縮が少ないと共に、柔軟性（耐屈曲性）と強度を兼ね備え、優れた機械的特性も有する硬化物を与えること、さらに、前記不飽和ポリエステル化合物（A'）の1級水酸基であるヒドロキシメチル基に対して多塩基酸無水物を反応させてカルボキシル基を導入することにより、耐熱性、熱安定性に優れると共に、アルカリ水溶液に可溶な活性エネルギー線硬化性樹脂が得られることを見出した。また、このような化合物の工業的に有利な製造方法も見出した。

すなわち、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂は、多官能オキセタン化合物（a）と、多官能カルボン酸（b）及び不飽和モノカルボン酸（c）との反応から得られる、末端にエチレン性不飽和基、側鎖にヒドロキシメチル基を有する不飽和ポリエステル化合物（A'）に対して、さらに多塩基酸無

水物（d）を反応させて得られるものであり、多塩基酸無水物が結合する官能基が1級水酸基であるヒドロキシメチル基であるため、熱安定性及び耐熱性に優れている。

また、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂は、前記不飽和ポリエステル化合物（A'）のヒドロキシメチル基に多塩基酸無水物（d）を反応させてカルボキシル基を導入したものであるため、アルカリ水溶液に可溶である。従って、これを光硬化性成分として含有する活性エネルギー線硬化性組成物は、短時間の活性エネルギー線の照射により速やかに硬化すると共に、未露光部をアルカリ水溶液により現像することが可能である。

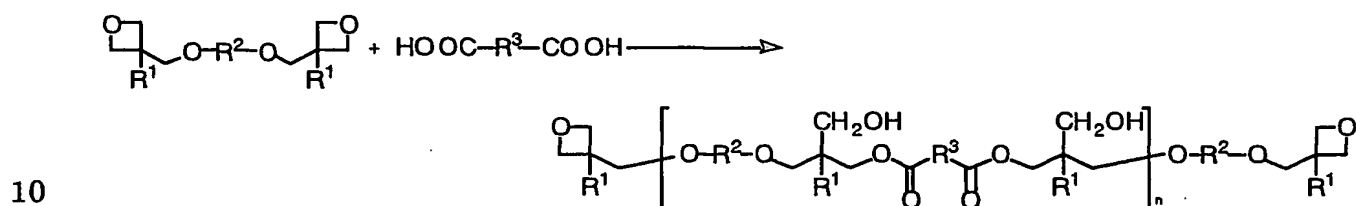
10 以下、本発明について詳細に説明するが、まず、本発明の不飽和ポリエステル化合物及びその製造方法について説明する。

本発明の不飽和ポリエステル化合物（A'）は、多官能オキセタン化合物（a）と、多官能カルボン酸（b）及び不飽和モノカルボン酸（c）との反応から得られ、末端に重合性不飽和基を有する活性エネルギー線硬化性樹脂
15 であると共に熱硬化性樹脂でもあり、反応促進剤、例えば三級アミン、四級オニウム塩、三級ホスフィン等の存在下、簡便な工程を経て製造することができる。この不飽和ポリエステル化合物（A'）の合成は、多官能オキセタン化合物（a）と多官能カルボン酸（b）との重付加反応終了後に不飽和モノカルボン酸（c）を添加するか、又は多官能オキセタン化合物、多官能カルボン酸、及び不飽和モノカルボン酸の3成分を1ポットで反応させる方法
20 のいずれでもよい。いずれの方法においても、まず、多官能オキセタン化合物（a）と多官能カルボン酸（b）の重付加反応が進行する。

その反応過程は以下の通りである。

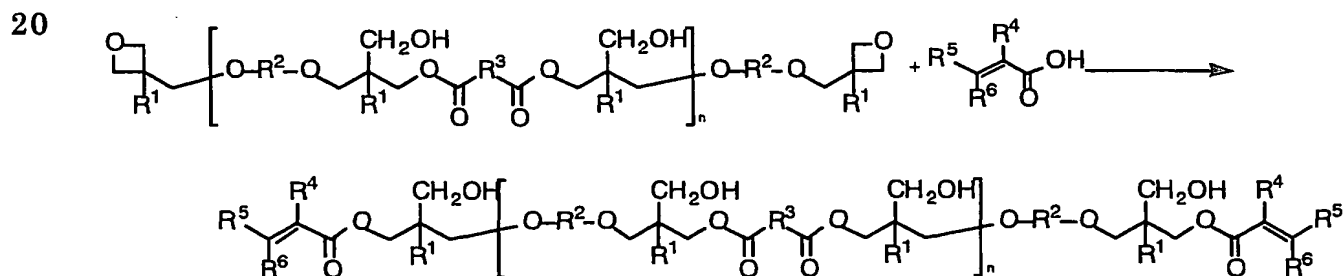
①まず、例えば下記反応式のように、多官能オキセタン化合物（a）と多
25 官能カルボン酸（b）の重付加反応が進行する。この反応は、多官能オキセタン化合物（a）を多官能カルボン酸（b）よりも過剰に用いることによりほぼ理論的に進行し、両末端にオキセタン環を有する化合物が得られる。なお、2官能のビスオキセタン化合物と2官能のジカルボン酸を用いれば下記反応式のように直鎖状の化合物が得られるが、オキセタン化合物とカルボン

酸のいずれか少なくとも一方が 3 官能以上の場合、例えば、3 官能以上の多官能オキセタン化合物と 2 官能のジカルボン酸を用いた場合、又は、2 官能のビスオキセタン化合物と 3 官能以上の多官能カルボン酸を用いた場合には、幾重にも枝分かれしたハイパーブリッチ化合物が得られる。このような化合物は、末端官能基が多数存在すること、及びその特異的構造から、高い反応性と優れた機械的物性が期待できる。



上記反応式中、 R^1 は水素原子又は炭素数 1～6 のアルキル基、 R^2 は 2 官能オキセタン残基、 R^3 はジカルボン酸残基を表わす。

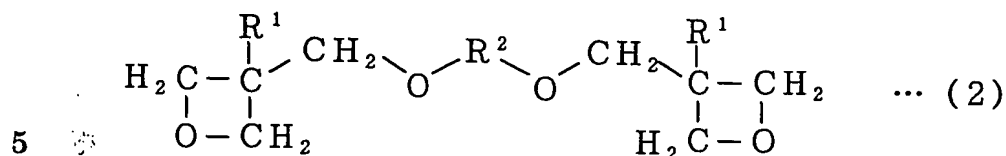
②次に、下記反応式に示すように、上記重付加反応の生成物の末端オキセタン環に対する不飽和モノカルボン酸 (c) の開環付加反応が生起し、本発明の不飽和ポリエステル化合物が得られる。なお、副反応として、未反応の多官能カルボン酸が一方の末端オキセタン環に反応し、そのまま一方の末端にカルボキシル基が残存する可能性も考えられるが、この化合物も末端に重合性の不飽和基が導入され、かつ、側鎖に 1 級水酸基を有する不飽和ポリエステル化合物であり、混在していてもなんら差し支えない。



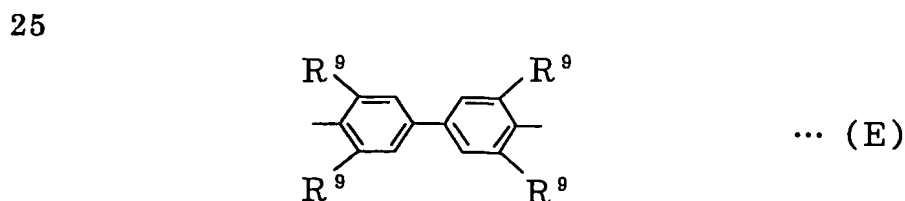
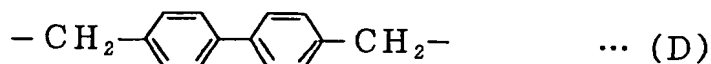
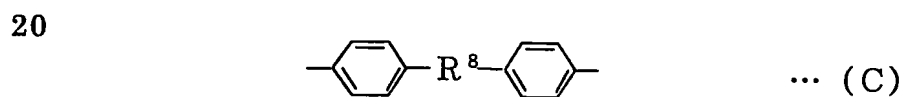
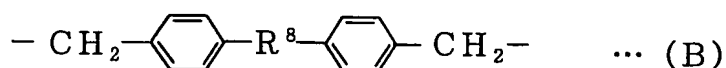
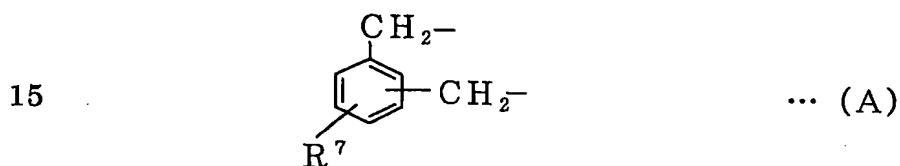
25

上記反応式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は前記と同じ意味であり、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ、水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、アリール基、アラルキル基、シアノ基、フッ素原子、又はフリル基を表わし、 n は 1～300、好ましくは 1～150、さらに好ましくは 1～50 の整数である。

ここで、本発明に用いられる多官能オキセタン化合物 (a) の代表例としては、下記一般式 (2) で示されるビスオキセタン類が挙げられる。



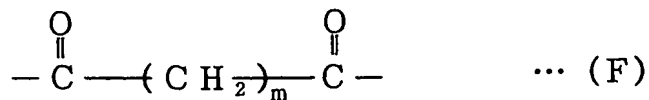
上記一般式 (2) において、 R^1 は前記と同じ意味であり、 R^2 は、炭素数 1 ~ 12 の線状又は分岐状飽和炭化水素類、炭素数 1 ~ 12 の線状又は分岐状不飽和炭化水素類、下記式 (A)、(B)、(C)、(D) 及び (E) で示される芳香族炭化水素類、式 (F) 及び (G) で示されるカルボニル基を含む直鎖状又は環状のアルキレン類、式 (H) 及び (I) で示されるカルボニル基を含む芳香族炭化水素類から選択される 2 価の原子価を持った基である。



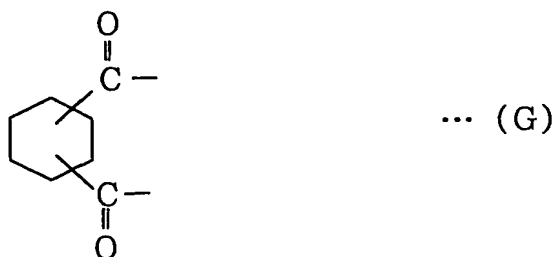
- 12 -

式中、 R^7 は、水素原子、炭素数1～12のアルキル基、アリール基、又はアラルキル基を表わし、 R^8 は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、又は $-C(CF_3)_2-$ を表わし、 R^9 は、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表わす。

5

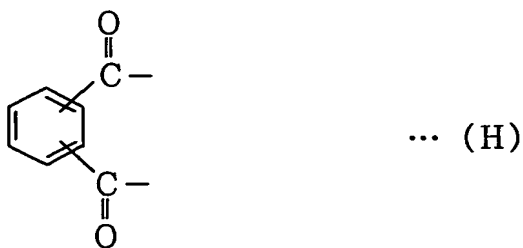


10

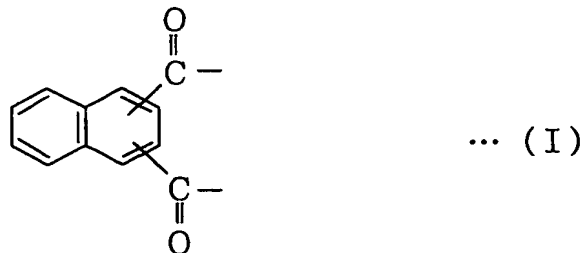


式中、 m は1～12の整数を表わす。

15



20



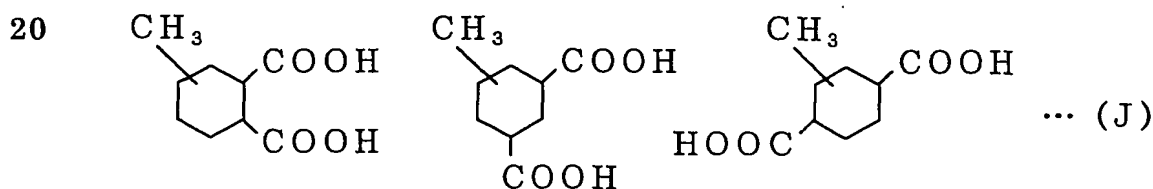
25 3官能以上の多官能オキセタン化合物としては、(D)成分に関連して後述するような多官能オキセタン化合物が挙げられる。

本発明に用いられる多官能カルボン酸(b)の代表例としては、下記一般式(3)で示されるジカルボン酸類が挙げられる。



式中、 R^3 は前記と同じ意味である。

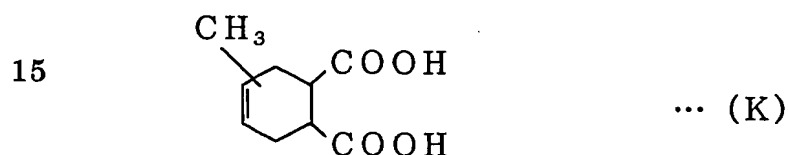
- ジカルボン酸の具体的な例としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカ二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、テトラデカン二酸、ペンタデカン二酸、ヘキサデカン二酸、オクタデカン二酸、ノナデカン二酸、エイコサン二酸等の炭素数2～20の直鎖脂肪族ジカルボン酸；メチルマロン酸、エチルマロン酸、*n*-プロピルマロン酸、ブチルマロン酸、メチルコハク酸、エチルコハク酸、1, 1, 3, 5-テトラメチルオクチルコハク酸等の炭素数3～20の分岐状脂肪族ジカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メチルシトラコン酸、メサコン酸、メチルメサコン酸、イタコン酸、グルタコン酸等の直鎖又は分岐状脂肪族不飽和ジカルボン酸；ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、シクロヘキセン-1, 6-ジカルボン酸、シクロヘキセン-3, 4-ジカルボン酸、シクロヘキセン-4, 5-ジカルボン酸、式(J)でそれぞれ示されるメチルヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロイソフタル酸及びメチルヘキサヒドロテレフタル酸等のテトラヒドロフタル酸などが挙げられる。



- さらに、シクロヘキセン-1, 3-ジカルボン酸、シクロヘキセン-1, 5-ジカルボン酸、シクロヘキセン-3, 5-ジカルボン酸等のテトラヒドロイソフタル酸；シクロヘキセン-1, 4-ジカルボン酸、シクロヘキセン-3, 6-ジカルボン酸等のテトラヒドロテレフタル酸；1, 3-シクロヘキサジエン-1, 2-ジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサジエン-1, 6-ジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサジエン-2, 3-ジカルボン酸、1,
- 25

- 14 -

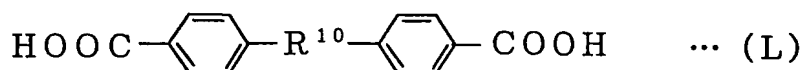
3-シクロヘキサジエン-5, 6-ジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサジエン-1, 2-ジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサジエン-1, 6-ジカルボン酸等のジヒドロフタル酸；1, 3-シクロヘキサジエン-1, 3-ジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサジエン-3, 5-ジカルボン酸等のジヒドロイソフタル酸；1, 3-シクロヘキサジエン-1, 4-ジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサジエン-2, 5-ジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサジエン-1, 4-ジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサジエン-3, 6-ジカルボン酸等のジヒドロテレフタル酸；式 (K) で示されるメチルテトラヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、エンド-*cis*-
 10 ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸（商品名：ナジック酸）及びメチルエンド-*cis*-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸（商品名：メチルナジック酸）などの飽和又は不飽和脂環式ジカルボン酸が挙げられる。



さらには、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、3-メチルフタル酸、3-エチルフタル酸、3-*n*-プロピルフタル酸、3-*sec*-ブチルフタル酸、3-イソブチルフタル酸、3-*tert*-ブチルフタル酸等の3-アルキルフタル酸類；2-メチルイソフタル酸、2-エチルイソフタル酸、2-*n*-プロピルイソフタル酸、2-イソプロピルイソフタル酸、2-*n*-ブチルイソフタル酸、2-*sec*-ブチルイソフタル酸、2-*tert*-ブチルイソフタル酸等の2-アルキルイソフタル酸；4-メチルイソフタル酸、4-エチルイソフタル酸、4-*n*-プロピルイソフタル酸、4-イソプロピルイソフタル酸、4-*n*-ブチルイソフタル酸、4-*sec*-ブチルイソフタル酸、4-*tert*-ブチルイソフタル酸等の4-アルキルイソフタル酸；メチル
 20 テレフタル酸、エチルテレフタル酸、プロピルテレフタル酸、イソプロピルテレフタル酸、*n*-ブチルテレフタル酸、*sec*-ブチルテレフタル酸、*t*

tert-ブチルテレフタル酸等のアルキルテレフタル酸；ナフタレン-1, 2-ジカルボン酸、ナフタレン-1, 3-ジカルボン酸、ナフタレン-1, 4-ジカルボン酸、ナフタレン-1, 5-ジカルボン酸、ナフタレン-1, 6-ジカルボン酸、ナフタレン-1, 7-ジカルボン酸、ナフタレン-1, 8-ジカルボン酸、ナフタレン-2, 3-ジカルボン酸、ナフタレン-2, 7-ジカルボン酸、アントラセン-1, 3-ジカルボン酸、アントラセン-1, 4-ジカルボン酸、アントラセン-1, 5-ジカルボン酸、アントラセン-1, 9-ジカルボン酸、アントラセン-2, 3-ジカルボン酸、アントラセン-9, 10-ジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸が挙げられる。

- 10 また本発明では、ジカルボン酸として上記の他に、下記一般式 (L) で示されるジカルボン酸を用いることができる。



- 15 式中、 R^{10} は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、又は $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ を表わす。

3官能以上の多官能カルボン酸としては、特に限定なく用いることができるが、多官能オキセタン化合物との反応性の面より、各種テトラカルボン酸、トリカルボン酸が好ましく、例えばトリメシン酸、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸等が挙げられる。

- 20 本発明に用いられる不飽和モノカルボン酸 (c) としては、分子中に重合性の不飽和基とカルボキシル基を併せ持つ化合物であれば公知のものが使用可能である。具体的な例としては、アクリル酸、メタクリル酸、ケイ皮酸、クロトン酸、ソルビン酸、 α -シアノケイ皮酸、 β -スチリルアクリル酸等が挙げられる。また、二塩基酸無水物と水酸基を有する (メタ) アクリレート類とのハーフエステルを用いてもよい。具体的には、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、マレイン酸、コハク酸等の酸無水物と、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート等の水酸基含有 (メタ) アクリレート類とのハーフエステルなどが挙げられる。こ
- 25

これらの不飽和モノカルボン酸は、単独で又は2種以上を組み合わせ使用してもよい。なお、本明細書中において、(メタ)アクリレートとはアクリレートとメタクリレートを総称する用語であり、他の類似の表現についても同様である。

- 5 本発明において、多官能オキセタン化合物(a)と多官能カルボン酸(b)との割合(反応混合物中の仕込み割合)は、モル比で $0.1 < (b) / (a) < 1$ の範囲が好ましく、より好ましくは $0.5 < (b) / (a) < 1$ の範囲である。上記割合が0.1以下であると、生成する樹脂中への多官能カルボン酸骨格の導入量が少なくなり、所望の分子量のポリエステル樹脂が得られ
- 10 ず、十分な塗膜物性が得られないので好ましくない。一方、上記割合が1を超えると、重付加反応において重合末端がカルボキシル基となるため、引き続く不飽和モノカルボン酸(c)の付加反応が進行せず、重合性基の導入が困難となるため好ましくない。

- 本発明において、不飽和モノカルボン酸(c)の割合(反応混合物中の仕
- 15 込み割合)は、オキセタニル基1モルに対し不飽和モノカルボン酸が約0.1~3.0モルの割合であることが好ましく、さらに好ましくは0.3~1.5モルの割合、より好ましくは0.5~1.0モルの割合である。不飽和モノカルボン酸の量がオキセタニル基1モル当り0.1モルより少ない場合は、前記重付加生成物中への重合性基の導入が不十分となり、十分な光硬化性が
- 20 得られないので好ましくない。未反応の不飽和モノカルボン酸が残存した場合は、減圧留去、アルカリ洗浄などの周知の方法にて除去してもよい。

- また、不飽和モノカルボン酸(c)の添加方法は、前記多官能オキセタン化合物(a)と多官能カルボン酸(b)との重付加反応終了後に添加するか、又は多官能オキセタン化合物、多官能カルボン酸、及び不飽和モノカルボン
- 25 酸の3成分を一括で添加する方法のいずれかにかまわないが、作業性を考慮すると一括で添加するのが好ましい。

本発明の不飽和ポリエステル化合物の製造において使用する反応促進剤としては、三級アミン、三級アミン塩、四級オニウム塩、三級ホスフィン、クラウンエーテル錯体、又はホスホニウムイリドの中から任意に選択すること

が可能であり、これらを単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

三級アミンとしては、トリエチルアミン、トリブチルアミン、DBU (1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデカー 7-エン)、DBN (1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] ノナー 5-エン)、DABCO (1, 4-ジ
5 ジアザビシクロ [2. 2. 2] オクタン)、ピリジン、N, N-ジメチル-4-アミノピリジンなどが挙げられる。

三級アミン塩としては、例えば、サンアプロ (株) 製のU-CATシリーズなどが挙げられる。

四級オニウム塩としては、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、アルソニウム
10 ム塩、スチボニウム塩、オキソニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、スタンニウム塩、ヨードニウム塩等が挙げられる。特に好ましいものは、アンモニウム塩及びホスホニウム塩である。アンモニウム塩の具体例としては、テトラn-ブチルアンモニウムクロライド (TBAC)、テトラn-ブチルアンモニウムブロミド (TBAB)、テトラn-ブチルアンモニウムア
15 イオダイド (TBAI) 等のテトラn-ブチルアンモニウムハライドや、テトラn-ブチルアンモニウムアセテート (TBAAc) などが挙げられる。ホスホニウム塩の具体例としては、テトラn-ブチルホスホニウムクロライド (TBPC)、テトラn-ブチルホスホニウムブロミド (TBPB)、テ
20 トラn-ブチルホスホニウムアイオダイド (TBBI) 等のテトラn-ブチルホスホニウムハライド、テトラフェニルホスホニウムクロライド (TPPC)、テトラフェニルホスホニウムブロミド (TPPB)、テトラフェニルホスホニウムアイオダイド (TPPI) 等のテトラフェニルホスホニウムハ
25 ライドや、エチルトリフェニルホスホニウムブロミド (ETPPB)、エチルトリフェニルホスホニウムアセテート (ETPPAc) などが挙げられる。

三級ホスフィンとしては、炭素数1~12のアルキル基、又はアリール基を有する、三価の有機リン化合物であればよい。具体例としては、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィンなどが挙げられる。

さらに、三級アミン又は三級ホスフィンと、カルボン酸あるいは酸性の強

いフェノールとの付加反応により形成される四級オニウム塩も反応促進剤として使用可能である。これらは、反応系に添加する前に四級塩を形成するか、もしくはそれぞれを別に添加して反応系中で四級塩形成を行なわせるいずれの方法でもよい。具体的には、トリブチルアミンと酢酸より得られるトリブチルアミン酢酸塩、トリフェニルホスフィンと酢酸より形成されるトリフェニルホスフィン酢酸塩などが挙げられる。

また、クラウンエーテル錯体の具体例としては、12-クラウン-4、15-クラウン-5、18-クラウン-6、ジベンゾ18-クラウン-6、21-クラウン-7、24-クラウン-8等のクラウンエーテル類と、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウムなどのアルカリ金属塩との錯体が挙げられる。

ホスホニウムイリドとしては、ホスホニウム塩と塩基との反応により得られる化合物であれば公知のものが使用可能であるが、取扱いの容易さから安定性の高いものの方が好ましい。具体的な例としては、(ホルミルメチレン)トリフェニルホスフィン、(アセチルメチレン)トリフェニルホスフィン、(ピバロイルメチレン)トリフェニルホスフィン、(ベンゾイルメチレン)トリフェニルホスフィン、(p-メトキシベンゾイルメチレン)トリフェニルホスフィン、(p-メチルベンゾイルメチレン)トリフェニルホスフィン、(p-ニトロベンゾイルメチレン)トリフェニルホスフィン、(ナフトイル)トリフェニルホスフィン、(メトキシカルボニル)トリフェニルホスフィン、(ジアセチルメチレン)トリフェニルホスフィン、(アセチルシアノ)トリフェニルホスフィン、(ジシアノメチレン)トリフェニルホスフィンなどが挙げられる。

この反応促進剤の使用量は、オキセタニル基1モルに対して約0.1~25モル%の割合であることが望ましく、さらに好ましくは0.5~20モル%の割合であり、より好ましくは1~15モル%の割合である。反応促進剤の使用量がオキセタニル基に対して0.1モル%よりも少ない割合の場合、実用的な速度で反応が進行し難く、一方、25モル%を超えて多量に存在して

も顕著な反応促進効果は見られないため、経済性の点で好ましくない。

本発明の不飽和ポリエステル化合物の製造における反応温度としては、約 100～200℃の範囲が望ましく、さらに好ましくは120～160℃である。反応温度が100℃よりも低い場合には、反応が進行し難くなるので好ましくない。一方、200℃を超えた場合には、生成物の二重結合が反応して熱重合を生じ易くなり、また低沸点の不飽和モノカルボン酸が蒸発するので好ましくない。反応時間は、原料の反応性、反応温度に応じて適時選択すればよいが、約5～72時間が好適である。

本発明の不飽和ポリエステル化合物の製造における前記反応は、有機溶媒の存在下又は無溶剤下のいずれでも進行するが、反応速度が速い点では無溶剤の方が望ましい。一方、反応時の攪拌効果を改善するために希釈剤の存在下で行なうこともできる。用いる希釈剤としては反応温度を維持できるものであれば特に限定されないが、好ましくは原料を溶解するものが良い。また、合成時の希釈剤として有機溶媒を用いた場合には、減圧蒸留など公知の方法にて溶媒を除去してもよい。さらには、製造時に後述する反応性モノマーなどの反応性希釈剤の存在下で行なうことも可能である。

有機溶剤としては、反応に影響を与えず、反応温度を維持できるものであれば公知のものが使用できる。具体的には、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルなどのアルコール類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのグリコールエステル類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類などが挙げられる。

次に、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂（A）の製造方法について説

明する。

本発明で用いる活性エネルギー線硬化性樹脂（A）は、前記のようにして製造された末端にエチレン性不飽和基、側鎖にヒドロキシメチル基を有する不飽和ポリエステル化合物（A'）のヒドロキシメチル基の1化学当量に対して、多塩基酸無水物（d）を0.1～1.0モル反応させることで製造することができる。前記不飽和ポリエステル化合物（A'）中にはオキセタンとカルボン酸との付加反応により生じたヒドロキシメチル基が存在しており、この水酸基と多塩基酸無水物との付加反応によってカルボキシル基が導入されるため、得られる活性エネルギー線硬化性樹脂（A）はアルカリ可溶性となる。

多塩基酸無水物の具体例としては、無水フタル酸、無水コハク酸、オクテニル無水フタル酸、ペンタドデセニル無水コハク酸、無水マレイン酸、無水テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、3,6-エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、テトラブromo無水フタル酸、トリメリット酸などの二塩基酸無水物、あるいはビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物などの四塩基酸二無水物などが挙げられる。これらは単独又は二種以上の混合物として用いることができる。

これらの多塩基酸無水物と、前記不飽和ポリエステル化合物（A'）との反応は、前記の配合割合で約50～150℃、好ましくは80～130℃の温度範囲で行なうことが可能である。多塩基酸無水物の使用量は、前記不飽和ポリエステル化合物（A'）中のヒドロキシメチル基1化学当量に対して、0.1～1.0モルが好適である。0.1モルより少ないと導入されるカルボキシル基の量が少なくなり、アルカリ可溶性が付与されないのが好ましくない。一方、1.0を越えて配合すると未反応の多塩基酸無水物が樹脂中に残存し、耐久性、電気特性などの特性を低下させるため好ましくない。

前記多塩基酸無水物との反応における反応促進剤としては、前述の三級アミン、三級アミン塩、四級オニウム塩、三級ホスフィン、リンイリド、クラウンエーテル錯体、及び三級アミンあるいは三級ホスフィンとカルボン酸又は酸性の強いフェノールとの付加体を使用可能である。その使用量は酸無水物に対して0.1～25モル%の範囲であり、さらに好ましくは0.5～20モル%であり、より好ましくは1～15モル%である。但し、前述した不飽和ポリエステル化合物(A')の製造時に用いた触媒が系内に残存する場合、新たに触媒を添加しなくても反応を促進することが可能である。

前記反応は、有機溶媒の存在下、又は無溶媒下でも進行するが、反応時攪拌効率を改善するために前述の希釈剤の存在下で行なうことも可能である。

また、前記反応においては、不飽和二重結合の重合によるゲル化を防止する目的で、空気を吹き込んだり、重合禁止剤を加えてもよい。重合禁止剤の例としては、ハイドロキノン、トルキノン、メトキシフェノール、フェノチアジン、トリフェニルアンチモン、塩化銅などが挙げられる。

次に、本発明の硬化性樹脂組成物(前記不飽和ポリエステル化合物(A')及び／又は前記活性エネルギー線硬化性樹脂(A)を含有する光硬化性及び／又は熱硬化性の組成物、並びに活性エネルギー線硬化性樹脂組成物)について説明する。

まず、前記のようにして得られた本発明の不飽和ポリエステル化合物(A')の1種又は2種以上の混合物に、重合開始剤(B)として光ラジカル重合開始剤及び／又は熱ラジカル重合開始剤を混合することにより、光硬化性及び／又は熱硬化性の組成物が得られる。

また、前記のようにして得られた本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂(A)の1種又は2種以上の混合物に、光重合開始剤(B)として光ラジカル重合開始剤を混合することにより、光硬化性組成物が得られる。

さらに、これらの組成物に希釈剤(C)として後述するような反応性モノマーを添加することにより、光硬化性を向上させることができる。なお、本発明の硬化性組成物に含まれる不飽和ポリエステル化合物(A')や活性エネルギー線硬化性樹脂(A)の使用量には、特に制限が無い。

さらに、前記活性エネルギー線硬化性樹脂（A）を、光重合開始剤（B）、希釈剤（C）、及び1分子中に少なくとも2つ以上のオキシラン基及び／又はオキセタニル基を有する化合物（D）と混合することによりえられる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物（光硬化性・熱硬化性樹脂組成物）は、その塗膜を露光・現像することで画像形成が可能であり、さらに現像後加熱することで、硬化収縮を生じることなく、耐熱性、密着性、電気絶縁性、耐薬品性、及び耐クラック性に優れた硬化皮膜を形成することがでる。

ここで、重合開始剤（B）として用いられる光ラジカル重合開始剤としては、活性エネルギー線の照射によりラジカルを発生する公知の化合物が使用可能であり、その具体例としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル等のベンゾインとそのアルキルエーテル類；アセトフェノン、2，2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、4-（1-*tert*-ブチルジオキシ-1-メチルエチル）アセトフェノン等のアセトフェノン類；2-メチルアントラキノン、2-アミルアントラキノン、2-*tert*-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン等のアントラキノン類；2，4-ジメチルチオキサントン、2，4-ジイソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン等のチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類；ベンゾフェノン、4-（1-*tert*-ブチルジオキシ-1-メチルエチル）ベンゾフェノン、3，3'，4，4'-テトラキス（*tert*-ブチルジオキシカルボニル）ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；2-メチルチオ-1-[4-（メチルチオ）フェニル]-2-モルホリノ-*propan*-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルホリノフェニル）-*butan*-1-オン等のアミノアセトフェノン類；2，4，6-トリメチルベンゾイルホスフィンオキシド等のアルキルホスフィン類；9-フェニルアクリジン等のアクリジン類などが挙げられる。

これらの光ラジカル重合開始剤は、単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。これらの光ラジカル重合開始剤の配合量は、前記不飽和ポリエステル化合物（A'）又は前記活性エネルギー線硬化性樹脂（A）1

00質量部当り0.1～30質量部の割合が好ましい。光ラジカル重合開始剤の配合量が上記範囲よりも少ない場合、活性エネルギー線の照射を行っても硬化しないか、もしくは照射時間を増やす必要があり、適切な塗膜物性が得られ難くなる。一方、上記範囲よりも多量に光ラジカル重合開始剤を添加しても、硬化性に変化は無く、経済的に好ましくない。

本発明の硬化性組成物及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物においては、活性エネルギー線による硬化を促進させるために、硬化促進剤及び／又は増感剤を上記のような光ラジカル重合開始剤と併用してもよい。使用し得る硬化促進剤としては、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、2-ジメチルアミノエタノール、N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N,N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、ペンチル-4-ジメチルアミノベンゾエート等の三級アミン類； β -チオジグリコール等のチオエーテル類などが挙げられる。増感剤としては、(ケト)クマリン、チオキサンテン等の増感色素類；及びシアニン、ローダミン、サフラニン、マラカイトグリーン、メチレンブルー等の色素のアルキルホウ酸塩などが挙げられる。これらの硬化促進剤及び／又は増感剤は、それぞれ単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。その使用量は、前記不飽和ポリエステル化合物(A')又は前記活性エネルギー線硬化性樹脂(A)100質量部当り0.1～30質量部の割合が好ましい。

本発明において使用し得る熱ラジカル重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジ-*tert*-ブチルパーオキサイド、*tert*-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド等の有機過酸化物；2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2,4-ジバレロニトリル、1,1'-アゾビス(1-アセトキシ-1-フェニルエタン)、1'-アゾビス-1-シクロヘキサンカルボニトリル、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレイト、4,4'-アゾビス-4-シアノバリックアシッド、2-メチル-2,2'-アゾビスプロパンニトリル等のアゾ

系開始剤が挙げられ、より好ましくはノンシアン、ノンハロゲンタイプの1,1'-アゾビス(1-アセトキシ-1-フェニルエタン)が挙げられる。熱ラジカル重合開始剤は、前記不飽和ポリエステル化合物(A)100質量部当たり0.1~10質量部、好ましくは0.5~5質量部の割合で用いられる。

- 5 また、熱ラジカル重合開始剤として有機過酸化物のうち硬化速度の小さいものを用いる場合には、トリブチルアミン、トリエチルアミン、ジメチル-p-トルイジン、ジメチルアニリン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン等の三級アミン、あるいはナフテン酸コバルト、オクトエ酸コバルト、ナフテン酸マンガン等の金属石鹸を促進剤として用いることができる。
- 10 本発明の硬化性組成物及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物には、希釈剤(C)を添加することができる。希釈剤(C)は、前記不飽和ポリエステル化合物(A')又は前記活性エネルギー線硬化性樹脂(A)の合成時あるいは合成後に加えることができる。希釈剤(C)としては、先に例示したような有機溶剤の他、反応性希釈剤を好適に用いることができる。
- 15 反応性希釈剤としては、硬化反応に関与することができる重合性基を有する化合物を好適に用いることができ、単官能(メタ)アクリレート類及び／又は多官能(メタ)アクリレート類などの公知の反応性希釈剤が使用可能である。具体的な例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、イソボロニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)
- 20
- 25

アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ポリエステルアクリレート、及び二塩基酸無水物と1分子中に少なくとも1個以上の不飽和基を有するアルコールとの反応物などを挙げることができる。さらに、粘度調整のために前記したような有機溶剤を希釈剤として添加することも可能である。希釈剤(C)は、単独で又は2種以上の混合物で用いられ、その使用量には制限が無い。

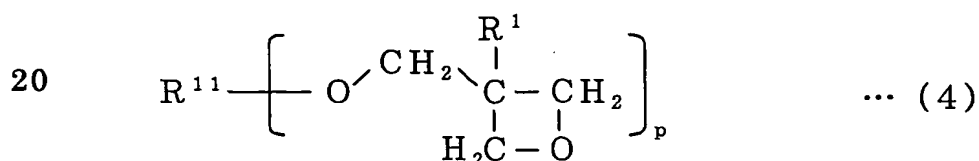
前記の1分子内に少なくとも2つ以上のオキシラン基及び/又はオキセタニル基を有する化合物(D)は、多官能エポキシ化合物(D-1)及び/又は多官能オキセタン化合物(D-2)である。

多官能エポキシ化合物(D-1)としては、例えば、ノボラック型エポキシ樹脂(例えば、フェノール、クレゾール、ハロゲン化フェノール、アルキルフェノールなどのフェノール類とホルムアルデヒドを酸触媒下で反応させて得られるノボラック類に、エピクロルヒドリン及び/又はメチルエピクロルヒドリンを反応させて得られるものであり、市販品としては日本化薬(株)製のEOCN-103、EOCN-104S、EOCN-1020、EOCN-1027、EPPN-201、BREN-S;ダウ・ケミカル社製のDEN-431、DEN-438;大日本インキ化学工業(株)製のN-730、N-770、N-865、N-665、N-673、N-695、VH-4150など)、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(例えば、ビスフェノール、ビスフェノール、ビスフェノール、テトラブロモビスフェノールなどのビスフェノール類にエピクロルヒドリン及び/又はメチルエピクロルヒドリンを反応させて得られるものであり、市販品としては、油化シェルエポキシ(株)製のエピコート1004、エピコート1002;ダウ・ケミカル社製のDER-330、DER-337など)、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂(例えば、トリスフェノールメタン、トリスクレゾールメタンな

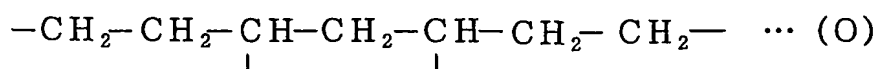
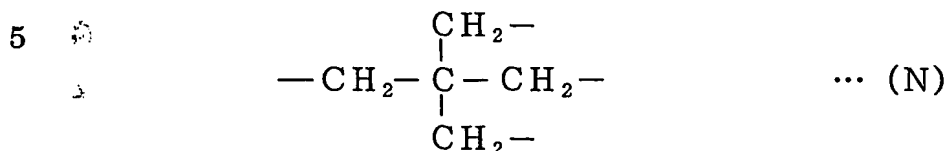
どとエピクロルヒドリン及び／又はメチルエピクロルヒドリンを反応させて得られるものであり、市販品としては、日本化薬（株）製のEPPN-501、EPPN-502など）、トリス（2，3-エポキシプロピル）イソシアヌレート、ビスフェノールジグリシジルエーテル、その他脂環式エポキシ樹脂、アミノ基含有エポキシ樹脂、共重合型エポキシ樹脂、カルド型エポキシ樹脂、カリックスアレーン型エポキシ樹脂など公知慣用のエポキシ樹脂を、単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

本発明に用いられる多官能オキセタン化合物（D-2）の代表例としては、前記一般式（1）で示されるビスオキセタン類など、先に例示した分子中に2つのオキセタン環を有する化合物に加えて、分子中に3つ以上のオキセタン環を有する化合物を用いることができる。

分子中に3つ以上のオキセタン環を有する化合物の代表例としては、下記一般式（4）で示されるような化合物の他、オキセタンと、ノボラック樹脂、ポリ（p-ヒドロキシスチレン）、カルド型ビスフェノール類、カリックスアレーン類、カリックスレゾルシンアレーン類、シルセスキオキサンなどの水酸基を有する樹脂とのエーテル化物などが挙げられる。その他、オキセタン環を含有する不飽和モノマーとアルキル（メタ）アクリレートとの共重合体なども挙げられる。



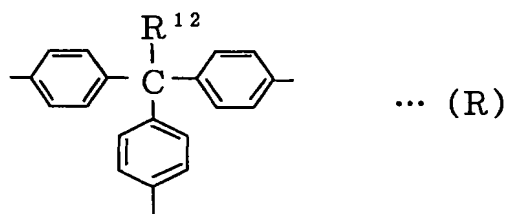
上記一般式（4）において、 R^1 は前記と同じ意味であり、 R^{11} は、前記エーテル化物の水酸基含有樹脂残基、下記式（M）、（N）、及び（O）で示されるような炭素数1～12の分岐状アルキレン基、式（P）、（Q）、及び（R）で示される芳香族炭化水素類である。また、 p は残基 R^{11} に結合している官能基の数を表わし、3以上の整数、好ましくは3～5000の整数である。



10



15



20

式中、 R^{12} は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、又はアリール基を表わす。

前記したような多官能オキセタン化合物(D-2)は、単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

25 前記の多官能エポキシ化合物又は多官能オキセタン化合物(D)の配合量は、前記活性エネルギー線硬化性樹脂(A)100質量部に対して5～100質量部の割合が適当であり、好ましくは15～60質量部である。

さらに、熱硬化反応を促進するために、三級アミン類、四級オニウム塩類、三級ホスフィン類、クラウンエーテル錯体などや、イミダゾール誘導体、ジ

シアンジアミドなどの公知の硬化促進剤を少量併用することができる。硬化促進剤は、これらの中から任意に選択することが可能であり、これらを単独で又は２種以上混合して用いてもよい。その他、ホスホニウムイリドなど、公知の硬化促進剤を使用できる。

- 5 イミダゾール誘導体としては、イミダゾール、２－メチルイミダゾール、２－エチルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾール、２－フェニルイミダゾール、４－フェニルイミダゾール、１－シアノエチル－２－フェニルイミダゾール、１－（２－シアノエチル）－２－エチル－４－メチルイミダゾールなどが挙げられる。市販されているものとしては、例えば四国
- 10 化成工業（株）製の２ＭＺ－Ａ、２ＭＺ－ＯＫ、２ＰＨＺ、２Ｐ４ＢＨＺ、２Ｐ４ＭＨＺなどが挙げられる。経時安定性向上を図るものとしては、旭チバ（株）製のノバキュアＨＸ－３７２１、ＨＸ－３７４８、ＨＸ－３７４１、ＨＸ－３０８８、ＨＸ－３７２２、ＨＸ－３７４２、ＨＸ－３９２１ＨＰ、ＨＸ－３９４１ＨＰ、ＨＸ－３６１３なども挙げられる。
- 15 硬化促進剤の使用量は、オキシラン基又はオキセタニル基１モルに対して０．１～２５モル％の範囲であり、好ましくは０．５～２０モル％であり、より好ましくは１～１５モル％である。硬化促進剤の使用量が、オキシラン基／オキセタニル基に対して０．１モルよりも少ないと実用的な速度で硬化反応が進行し難く、一方、２５モル％よりも多量に存在しても顕著な反応促進硬化は見られないので、経済性の点で好ましくない。
- 20

さらに、本発明の硬化性組成物及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物には、必要に応じて硫酸バリウム、シリカ、タルク、クレー、炭酸カルシウムなどの公知慣用の充填剤、フタロシアニンプルー、フタロシアニングリーン、酸化チタン、カーボンブラックなどの公知慣用の着色顔料、消泡剤、密着性

25 付与剤、レベリング剤等の各種添加剤類を加えてもよい。

このようにして得られた硬化性組成物及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、希釈剤の添加により粘度を調整した後、スクリーン印刷法、カーテンコーティング法、ロールコーティング法、ディップコーティング法、及びスピンコーティング法などの塗布方法により塗布し、例えば約６０～１２

0℃の温度で仮乾燥することで組成物に含まれる有機溶剤を除去し、塗膜を形成する。その後、不飽和ポリエステル化合物(A')を含有する硬化性組成物の場合、活性エネルギー線による露光又は／及び加熱により、活性エネルギー線硬化性樹脂(A)を含有する硬化性組成物の場合、活性エネルギー線による露光により、硬化皮膜を得ることができる。

一方、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の場合、上記のようにして形成した塗膜を、所定の露光パターンを形成したフォトマスクを通して選択的に活性エネルギー線により露光し、未露光部をアルカリ水溶液により現像してレジストパターンを形成できる。さらに、約140～200℃の温度で加熱して熱硬化させることにより、密着性、はんだ耐熱性、耐薬品性、電気絶縁性、耐電蝕性などの諸特性に優れた硬化塗膜が形成できる。またさらには、熱硬化前又は後にポストUV硬化を行なうことにより、諸特性をさらに向上させることができる。

上記現像に用いるアルカリ水溶液として、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、珪酸ナトリウム、アンモニア、有機アミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドなどの水溶液が使用できる。現像液中のアルカリの濃度は概ね0.1～5wt%であればよい。現像方式はディップ現像、パドル現像、スプレー現像などの公知の方法を用いることができる。

前記硬化性組成物及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を硬化させるための活性エネルギー線照射光源としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプなどが適当である。また、レーザー光線なども露光用活性光線として利用できる。その他、電子線、 α 線、 β 線、 γ 線、X線、中性子線なども利用可能である。

以下に実施例及び比較例を示して本発明についてより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下において「部」及び「%」とあるのは特に断りのない限りすべて質量基準である。

合成例 1

攪拌機、温度計、及び還流冷却管を備えた100 mlの4つ口フラスコに、テレフタレートビスオキセタン（宇部興産（株）製）18.1 g、イソフタル酸2.5 g、メタクリル酸4.3 g、テトラフェニルホスホニウムブロミド1.0 g、メトキノン0.05 g、及びプロピレングリコールモノメチル
5 エーテルアセテート20 gを加え、140℃にて12時間攪拌することで不飽和ポリエステル化合物を55%含む樹脂溶液を得た。GPCにてモノマー成分が全て消費されているのを確認し、反応が完結したと判断した。その構造はIRスペクトル及び¹H-NMRにより確認した。また、GPC測定より重量平均分子量は2500であった。これを、樹脂-Aとする。得られた
10 樹脂のIRスペクトルを図1に示す。

合成例 2

イソフタル酸の仕込み量を7.1 gに、メタクリル酸の仕込み量を1.5 gに変えたこと以外は、合成例1と同様な方法にて重量平均分子量4200の不飽和ポリエステル化合物を55%含む樹脂溶液を得た。その構造はIR
15 スペクトル及び¹H-NMRにより確認した。また、GPC測定より重量平均分子量は4200であった。これを、樹脂-Bとする。

合成例 3

攪拌機、温度計、及び還流冷却管を備えた100 mlの4つ口フラスコに、ビス（3-エチルー3-オキセタニル）エーテル（宇部興産（株）製）10.7 g、アジピン酸5.5 g、テトラフェニルホスホニウムブロミド1.0 g、及びN-メチルピロリドン20 gを加え、140℃にて12時間攪拌し重付
20 加反応を行なった。この反応溶液に、メタクリル酸2.2 g及びメトキノン0.1 gを添加してさらに140℃にて12時間攪拌した。得られた反応混合物を大量の水に注ぎ、沈澱物を減圧乾燥することで不飽和ポリエステル化
25 合物を8.5 g得た。その構造はIRスペクトル及び¹H-NMRにより確認した。また、GPC測定より重量平均分子量は2100であった。これを、樹脂-Cとする。

合成例 4

攪拌機、温度計、及び還流冷却管を備えた100 mlの4つ口フラスコに、

4, 4'-ビス(3-エチル-3-オキセタニル)ビフェノール 9.6 g、
テレフタル酸 3.2 g、テトラフェニルホスホニウムブロミド 1.0 g、及
びN-メチルピロリドン 20 gを加え、140℃にて12時間攪拌し重付加
5 反応を行なった。この反応溶液に、メタクリル酸 2.2 g及びメトキノン 0.
305 gを添加してさらに140℃にて12時間攪拌した。得られた反応混合
物を大量のメタノールに注ぎ、沈澱物を減圧乾燥することで不飽和ポリエス
テル化合物を 9.7 g得た。その構造はIRスペクトル及び¹H-NMRに
より確認した。また、GPC測定より重量平均分子量は 9000であった。
これを、樹脂-Dとする。

10 合成例 5

ジカルボン酸をイソフタル酸に変えたこと以外は、合成例4と同様の方法
にて不飽和ポリエステル化合物を 10.6 g得た。その構造はIRスペクト
ル及び¹H-NMRにより確認した。また、GPC測定より重量平均分子量
は 8000であった。これを、樹脂-Eとする。

15 合成例 6

ジカルボン酸を4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸 4.6 gに変
えたこと以外は、合成例4と同様の方法にて不飽和ポリエステル化合物を 1
2.4 gを得た。その構造はIRスペクトル及び¹H-NMRにより確認し
た。また、GPC測定より重量平均分子量は 7000であった。

20 下記実施例及び比較例で用いた原材料を表1に示す。

表 1

成分	化学名又は商品名
活性エネルギー線硬化性樹脂	合成例 1 で得られた樹脂-A 合成例 2 で得られた樹脂-B 合成例 3 で得られた樹脂-C 合成例 4 で得られた樹脂-D 合成例 5 で得られた樹脂-E エポキシアクリレート (エピコート 1001 (ジャパンエポキシレジン (株)) のアクリレート化物)
光重合開始剤	イルガキュアー 184 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製光重合開始剤)
増感剤	2-エチルアントラキノン
反応性希釈剤	ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) ペンタエリスリトールトリアクリレート (PE-3A)
シリコーン系消泡剤	KS-66 (信越化学 (株) 製)

実施例 1～5 及び比較例

表 2 に示す配合割合で各成分を配合し、3 本ロールミルを用いて混練し、
5 硬化性組成物を調製し、以下の性能試験に供した。

表 2

成分と配合量 (部)		実 施 例					比較例
		1	2	3	4	5	
活性エネルギー線硬化性樹脂	樹脂-A	100	—	—	—	—	—
	樹脂-B	—	100	—	—	—	—
	樹脂-C	—	—	100	—	—	—
	樹脂-D	—	—	—	100	—	—
	樹脂-E	—	—	—	—	100	—
	エポキシアクリレート	—	—	—	—	—	100
光重合開始剤		5	5	5	10	10	5
増感剤		—	—	—	1	1	—
反応性希釈剤	HEMA	—	—	—	100	100	—
	PE-3A	10	10	10	—	—	—
シリコーン系消泡剤		1	1	1	1	1	1

(1) 光硬化性

硬化性組成物を、バーコーターにて銅箔上に $10\text{ }\mu\text{m}$ の膜厚で塗布し、高圧水銀灯を用いて光照射を行ない、タックフリーとなるまでの時間を測定した。

5 (2) 二重結合の転化率

硬化性組成物を、KBr板に $10\text{ }\mu\text{m}$ の膜厚になるように塗布し、高圧水銀灯にて 120 秒間光照射を行ない、IR スペクトルにて二重結合の転化率を測定した。

(3) 耐溶剤性

- 10 硬化性組成物を、銅箔上に $10\text{ }\mu\text{m}$ の膜厚になるように塗布し、高圧水銀灯にて 120 秒間光照射を行ない、硬化塗膜を作成した。この塗膜を、アセトンをしみ込ませた脱脂綿でこすり、表面に曇りが見られるまでの回数を目視にて評価した。

(4) 密着性

- 15 硬化性組成物を、銅箔上に $10\text{ }\mu\text{m}$ の膜厚になるように塗布し、高圧水銀灯にて 120 秒間光照射を行ない、硬化塗膜を作成した。この塗膜にクロスカットを入れ、セロハン粘着テープでのピーリングにより塗膜の剥がれ具合を目視にて評価した。評価基準は以下のとおりである。

○ $100/100$ で全く変化が見られないもの

- 20 △ $50/100 \sim 90/100$

× $0/100 \sim 50/100$

(5) 耐屈曲性

硬化性組成物をポリイミドフィルムに $10\text{ }\mu\text{m}$ の膜厚になるように塗布し、高圧水銀灯にて 120 秒間光照射を行ない、評価サンプルを作成した。

- 25 この評価サンプルを 180° に折り曲げた際のクラックの有無を目視にて評価した。

○ 全くクラックの無いもの

△ わずかにクラックが発生したもの

× 全面にクラックが発生したもの

上記の試験結果を表 3 にまとめて示す。

表 3

特 性	実 施 例				
	1	2	3	4	5
光硬化性	80 秒	90 秒	70 秒	150 秒	150 秒
転化率	70 %	65 %	80 %	48 %	55 %
耐溶剤性	50 回	10 回	10 回	10 回	10 回
密着性	△	○	○	○	○
耐屈曲性	○	○	○	○	○

表 3 に示す結果から明らかなように、本発明の実施例 1 ～ 5 の硬化性組成物は、硬化性及び耐溶剤性については充分であることが確認できた。また、比較例に係る組成物では、密着性の評価において剥がれが多く、しかも、耐屈曲性の試験においてクラックが多く発生した。この点、本発明に係る組成物では、表 3 に示す結果から明らかなように、密着性及び耐屈曲性に優れた硬化物を与えることが分かる。

10 合成例 7

攪拌機、温度計、及び還流冷却管を備えた 100 ml の 4 つ口フラスコに、テレフタレートビスオキセタン（宇部興産（株）製）18.1 g、イソフタル酸 2.5 g、メタクリル酸 4.3 g、テトラフェニルホスホニウムブロミド 1.0 g、メトキノン 0.05 g、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 20 g を加え、140℃にて 12 時間攪拌した。GPC にてモノマー成分が全て消費されているのを確認したのち、テトラヒドロ無水フタル酸 7.6 g を添加し、80℃にて 3 時間反応を行なった。反応混合物の IR スペクトルより、酸無水物に起因する吸収が消失し、カルボキシル基に基づく吸収が観察されたため、反応が完結したと判断した。その構造は IR スペクトル及び $^1\text{H-NMR}$ により確認した。得られた樹脂は、1%炭酸ナトリウム水溶液に可溶であった。また、GPC 測定より重量平均分子量は 3500 であった。この樹脂溶液をワニス A とする。得られた樹脂の IR スペクトルを図 2 に示す。

合成例 8

5 イソフタル酸の仕込み量を 7.1 g、メタクリル酸の仕込み量を 1.5 g に変えた以外は、合成例 7 と同様な方法にて行なった。その結果、重量平均分子量 4200 の活性エネルギー線硬化性樹脂を 55% 含む樹脂溶液を得た。その構造は IR スペクトル及び $^1\text{H-NMR}$ により確認した。また、GPC 測定より重量平均分子量は 5200 であった。この樹脂溶液をワニス B とする。

合成例 9

10 攪拌機、温度計、及び還流冷却管を備えた 100 ml の 4 つ口フラスコに、4, 4'-ビス(3-エチル-3-オキセタニル)ビフェノール 9.6 g、テレフタル酸 3.2 g、テトラフェニルホスホニウムブロミド 1.0 g、及び N-メチルピロリドン 20 g を加え、140°C にて 12 時間攪拌し重付加反応を行なった。この反応溶液に、メタクリル酸 2.2 g 及びメトキノン 0.05 g を添加してさらに 140°C にて 12 時間攪拌した。反応混合物を大量
15 のメタノールに注ぎ、沈澱物を減圧乾燥することで中間体の樹脂を 9.7 g 得た。得られた樹脂 8.3 g をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 8.3 g に溶解し、テトラヒドロ無水フタル酸 3.7 g、及びトリフェニルホスフィン 0.07 g を添加し、80°C にて 5 時間攪拌した。反応
20 の終点は IR スペクトルにより確認した。その結果、活性エネルギー線硬化性樹脂を 59% 含む樹脂溶液を得た。その構造は IR スペクトル及び $^1\text{H-NMR}$ により確認した。また、GPC 測定より重量平均分子量は 10000 であった。得られた樹脂は、3% 炭酸ナトリウム水溶液に可溶であった。この樹脂溶液をワニス C とする。得られた樹脂の IR スペクトルを図 3 に示す。

合成例 10

25 ジカルボン酸をイソフタル酸に変えた以外は合成例 9 と同様な方法にて行ない、中間体の樹脂を 10.6 g 得た。得られた樹脂 8.3 g をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 8.3 g に溶解し、テトラヒドロ無水フタル酸 3.7 g、及びトリフェニルホスフィン 0.07 g を添加し、80°C にて 5 時間攪拌した。反応の終点は IR スペクトルにより確認した。

その結果、活性エネルギー線硬化性樹脂を 59% 含む樹脂溶液を得た。その構造は IR スペクトル及び $^1\text{H-NMR}$ により確認した。また、GPC 測定より重量平均分子量は 10000 であった。得られた樹脂は、3% 炭酸ナトリウム水溶液に可溶であった。この樹脂溶液をワニス D とする。

5 下記実施例で用いた原材料を表 4 に示す。

表 4

成 分	化学名または商品名
感光性プレポリマー	合成例 1 により得られたワニス A 合成例 2 により得られたワニス B 合成例 3 により得られたワニス C 合成例 4 により得られたワニス D
反応性希釈剤	ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート
光重合開始剤	2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノープロパン-1-オン
着色顔料	フタロシアニングリーン
シリコーン系消泡剤	KS-66 (信越化学工業 (株) 製)
エポキシ樹脂	TEPIC (日産化学工業 (株) 製)
硬化促進剤	2-フェニルイミダゾール
希釈剤	ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

実施例 6 ~ 9

表 5 に示す配合割合で各成分を配合し、3 本ロールミルを用いて混練し、光硬化性・熱硬化性樹脂組成物 (活性エネルギー線硬化性樹脂組成物) を調製した。

10

表 5

成分と配合量 (部)		実 施 例			
		6	7	8	9
ワニス (固形分)	A	1 0 0	—	—	—
	B	—	1 0 0	—	—
	C	—	—	1 0 0	—
	D	—	—	—	1 0 0
反応性希釈剤		2 0	2 0	2 0	2 0
光重合開始剤		1 0	1 0	1 0	1 0
着色顔料		1	1	1	1
シリコーン系消泡剤		1	1	1	1
エポキシ樹脂		3 0	3 0	3 0	3 0
硬化促進剤		2	2	2	2
希釈剤		1 0	1 0	5 0	5 0

性能評価：

(6) 現像性

- 5 前記実施例 6 ～ 9 の各光硬化性・熱硬化性樹脂組成物をそれぞれ銅張積層板にスクリーン印刷で全面塗布した。次いで、80℃で20分間加熱して乾燥させた。その後、これら基板フォトマスクを通して所定の露光量にて露光を行なった。次いで、炭酸ナトリウム水溶液を現像液として用いスプレー圧0.2 MPaの条件にて1分間現像し、現像性について以下の基準にて目視判定した。

- 細かいところまで完全に現像できたもの
 △ 基板表面に現像ができていない部分があるもの
 × ほとんど現像されていないもの

(7) 密着性

- 15 前記実施例 6 ～ 9 の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物を銅張積層板に20 μmの膜厚で塗布し、前記(6)と同様の条件にてパターン形成を行なった。この基板を150℃にて60分間熱硬化を行ない、評価基板を作成し、JIS D 0202の試験方法に従ってそれぞれの基板にゴバン目状にクロスカットを入れ、次いでセロハン粘着テープによるピーリング試験後の塗膜の

剥がれの状態を以下の基準にて目視判定した。

○ 100/100で全く変化が見られないもの

△ 50/100～90/100

× 0/100～50/100

5 (8) はんだ耐熱性

前記実施例 6～9 の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物を用い、前記 (7) の試験と同条件にて評価基板を作成した。ロジン系フラックスを塗布した評価基板を、予め 260℃ に設定したハンダ槽に 30 秒間浸漬し、イソプロパノールでフラックスを洗浄した後、目視によるレジスト層の膨れ・剥がれ・変色について評価した。

○ 全く変化が認められないもの

△ 塗膜の膨れ、剥がれが 20% 以下のもの

× 塗膜の膨れ、剥がれが 20% 以上のもの

(9) 耐屈曲性

15 前記実施例 6～9 の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物をポリイミドフィルムに 20 μm の膜厚で塗布し、前記 (7) の試験と同条件にて評価基板を作成した。この評価基板を 180° に折り曲げた際のクラックの有無を目視にて評価した。

○ 全くクラックの無いもの

20 △ わずかにクラックが発生したもの

× 全面にクラックが発生したもの

上記各試験の結果を表 6 にまとめて示す。

表 6

特 性	実 施 例			
	6	7	8	9
現像性	○	○	○	○
密着性	○	○	○	○
はんだ耐熱性	○	○	○	○
耐屈曲性	○	○	○	○

表 6 に示す結果から明らかなように、本発明の実施例 6 ～ 9 で得られた光硬化性・熱硬化性樹脂組成物は、従来の硬化皮膜の諸特性を悪化させることなく、優れた耐屈曲性を有する硬化皮膜が得られることが分かる。なお、絶縁抵抗についても測定したところ、従来の硬化皮膜と同様の結果が得られた。

5

産業上の利用可能性

以上のように、本発明の不飽和ポリエステル化合物（A'）は、様々の分野において、硬化性組成物の光硬化性成分や熱硬化性成分などとして有利に用いることができる。また、前記のような不飽和ポリエステル化合物を光硬化性成分及び／又は熱硬化性成分として含有する本発明の硬化性組成物は、短時間の活性エネルギー線の照射により速やかに硬化すると共に、加熱硬化も可能であり、また主鎖がエーテル結合とエステル結合の直鎖状構造のため、これを硬化性成分として含有する組成物は硬化収縮が少なく、各種基材に対する密着性に優れると共に、柔軟性（耐屈曲性）と強度を兼ね備え、さらに

10 15 は主鎖のポリエステル構造に起因する優れた機械的特性も有する硬化物が得られるので、各種保護膜、塗料、接着剤、シーリング剤、印刷インキ、電気絶縁材料、プリント配線基板の各種レジスト、層間絶縁材料などの様々の応用分野において有利に用いることができる。

また、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂（A）は、上記不飽和ポリエステル化合物（A'）に対して、さらに多塩基酸無水物（d）を反応させて得られるものであるため、短時間の活性エネルギー線の照射により速やかに硬化すると共に、アルカリ水溶液に可溶であり、また熱安定性及び耐熱性に優れている。従って、前記のような活性エネルギー線硬化性樹脂を光硬化性成分として含有する本発明の組成物は、紫外線又は電子線などの活性エネルギー線の照射により速やかに硬化すると共に、アルカリ現像可能であり、また柔軟性（耐屈曲性）と強度を兼ね備え、かつ、基材に対する密着性、耐熱性、熱安定性、電気絶縁性等の諸特性に優れた硬化物が得られるので、プリント配線板の製造時に使用されるソルダーレジスト、エッチングレジスト、ビルドアップ基板用層間絶縁材、メッキレジスト、ドライフィルムに適して

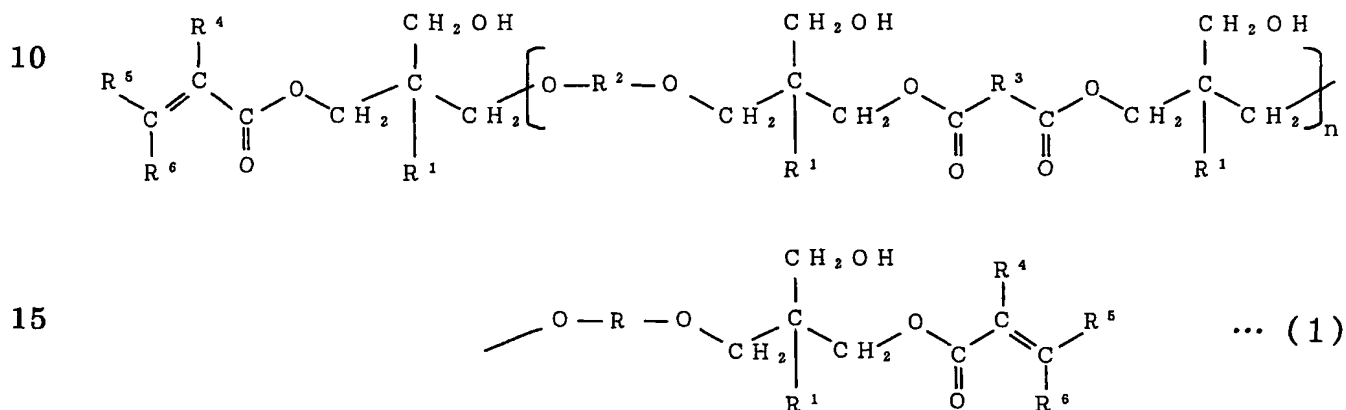
20 25

- 40 -

おり、また P D P 蛍光体製造などの様々の応用分野において有利に用いることができる。

請求の範囲

1. (a) 1分子中に少なくとも2つのオキセタン環を有する化合物と、
 (b) 1分子中に少なくとも2つのカルボキシル基を有する化合物及び(c)
 5 不飽和モノカルボン酸との反応から得られる、末端にエチレン性不飽和基、
 側鎖にヒドロキシメチル基を有する不飽和ポリエステル化合物。
 2. 下記一般式(1)で表わされ、末端にエチレン性不飽和基、側鎖に
 ヒドロキシメチル基を有する不飽和ポリエステル化合物。



- 式中、 R^1 は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基、 R^2 は2官能オキセ
 20 タン残基、 R^3 はジカルボン酸残基、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ、水素原
 子、炭素数1～6のアルキル基、アリール基、アラルキル基、シアノ基、フ
 ツ素原子、又はフリル基を表わし、 n は1～300の整数である。

3. (a) 1分子中に少なくとも2つのオキセタン環を有する化合物と、
 (b) 1分子中に少なくとも2つのカルボキシル基を有する化合物及び(c)
 25 不飽和モノカルボン酸とを、反応促進剤の存在下、上記化合物(a)と化合
 物(b)の割合がモル比で $0.1 < (b)/(a) < 1$ の範囲で反応させるこ
 とを特徴とする不飽和ポリエステル化合物の製造方法。

4. 前記不飽和モノカルボン酸を、化合物(a)のオキセタニル基1モ
 ルに対し0.1～3.0モルの割合で反応混合物中に添加する請求項3に記
 30 載の方法。

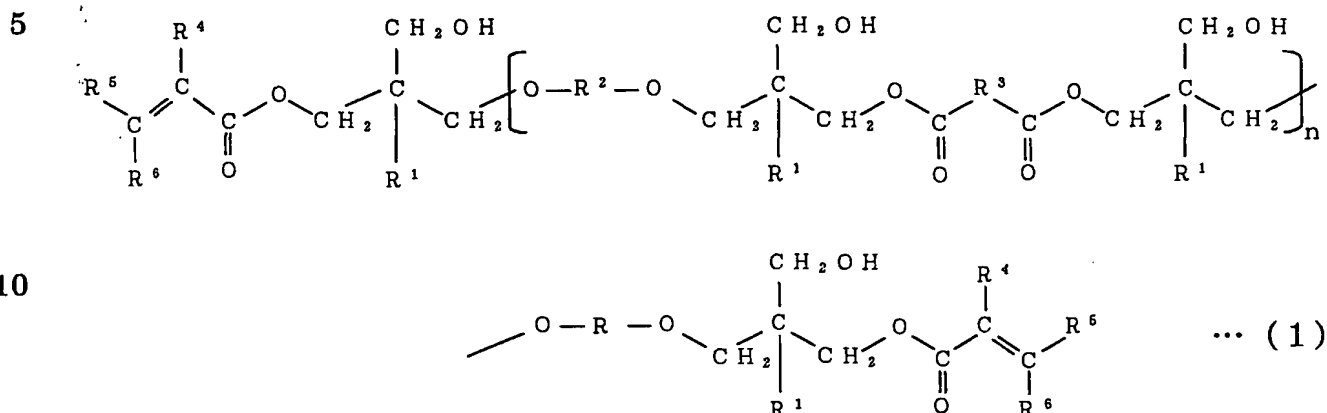
5. 前記反応促進剤が、三級アミン、三級アミン塩、四級オニウム塩、

三級ホスフィン、クラウンエーテル錯体及びホスホニウムイリドよりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、化合物(a)のオキセタニル基1モルに対し0.1~20モル%の割合で反応混合物中に添加する請求項3に記載の方法。

- 5 6. (a) 1分子中に少なくとも2つのオキセタン環を有する化合物と、
(b) 1分子中に少なくとも2つのカルボキシル基を有する化合物及び(c)
不飽和モノカルボン酸との反応から得られる、末端にエチレン性不飽和基、
側鎖にヒドロキシメチル基を有する樹脂(A')に対して、さらに(d)多
塩基酸無水物を反応させて得られる活性エネルギー線硬化性樹脂。
- 10 7. (a) 1分子中に少なくとも2つのオキセタン環を有する化合物と、
(b) 1分子中に少なくとも2つのカルボキシル基を有する化合物及び(c)
不飽和モノカルボン酸との反応から得られる、末端にエチレン性不飽和基、
側鎖にヒドロキシメチル基を有する不飽和ポリエステル化合物(A')に対
して、さらに(d)多塩基酸無水物を反応させる方法であって、前記不飽和
15 ポリエステル化合物(A')を、反応促進剤の存在下、1分子中に少なくと
も2つのオキセタン環を有する化合物(a)と1分子中に少なくとも2つの
カルボキシル基を有する化合物(b)の割合がモル比で $0.1 < (b)/(a) < 1$
の範囲で反応させて製造することを特徴とする活性エネルギー線硬化性
樹脂の製造方法。
- 20 8. 前記不飽和ポリエステル化合物(A')中のヒドロキシメチル基の
1化学当量に対して、多塩基酸無水物(d)を0.1~1.0モル反応させ
る請求項7に記載の方法。
9. 前記不飽和ポリエステル化合物(A')に対する多塩基酸無水物(d)
反応を、三級アミン、三級アミン塩、四級オニウム塩、三級ホスフィン、ク
25 ラウンエーテル錯体及びホスホニウムイリドよりなる群から選ばれる少なく
とも1種の反応促進剤の存在下に行ない、該反応促進剤の反応混合物中への
添加量が化合物(a)のオキセタニル基1モルに対し0.1~20モル%の
割合である請求項7に記載の方法。
10. (A')請求項1に記載の不飽和ポリエステル化合物、及び(B)

重合開始剤を含有することを特徴とする硬化性組成物。

11. 前記不飽和ポリエステル化合物(A')が、下記一般式(1)で表わされ、末端にエチレン性不飽和基、側鎖にヒドロキシメチル基を有する不飽和ポリエステル化合物である請求項10に記載の硬化性組成物。



15 式中、R¹は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基、R²は2官能オキセタン残基、R³はジカルボン酸残基、R⁴、R⁵及びR⁶は、それぞれ、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、アリール基、アラルキル基、シアノ基、フッ素原子、又はフリル基を表わし、nは1～300の整数である。

12. 前記不飽和ポリエステル化合物(A)100質量部に対して重合開始剤(B)を0.1～30質量部の割合で含有する請求項10に記載の硬化性組成物。

13. (A)請求項6に記載の活性エネルギー線硬化性樹脂及び(B)光重合開始剤を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

14. 前記活性エネルギー線硬化性樹脂(A)が、請求項7に記載の方法によって製造されたものである請求項13に記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

15. 前記活性エネルギー線硬化性樹脂(A)100質量部に対して光重合開始剤(B)を0.1～30質量部の割合で含有する請求項12に記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

16. (A)請求項6に記載の活性エネルギー線硬化性樹脂、(B)光重

合開始剤、(C)希釈剤、及び(D)1分子中に少なくとも2つ以上のオキシラン基及び／又はオキセタニル基を有する化合物を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

5 17. 前記活性エネルギー線硬化性樹脂(A)が、請求項7に記載の方法によって製造されたものである請求項16に記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

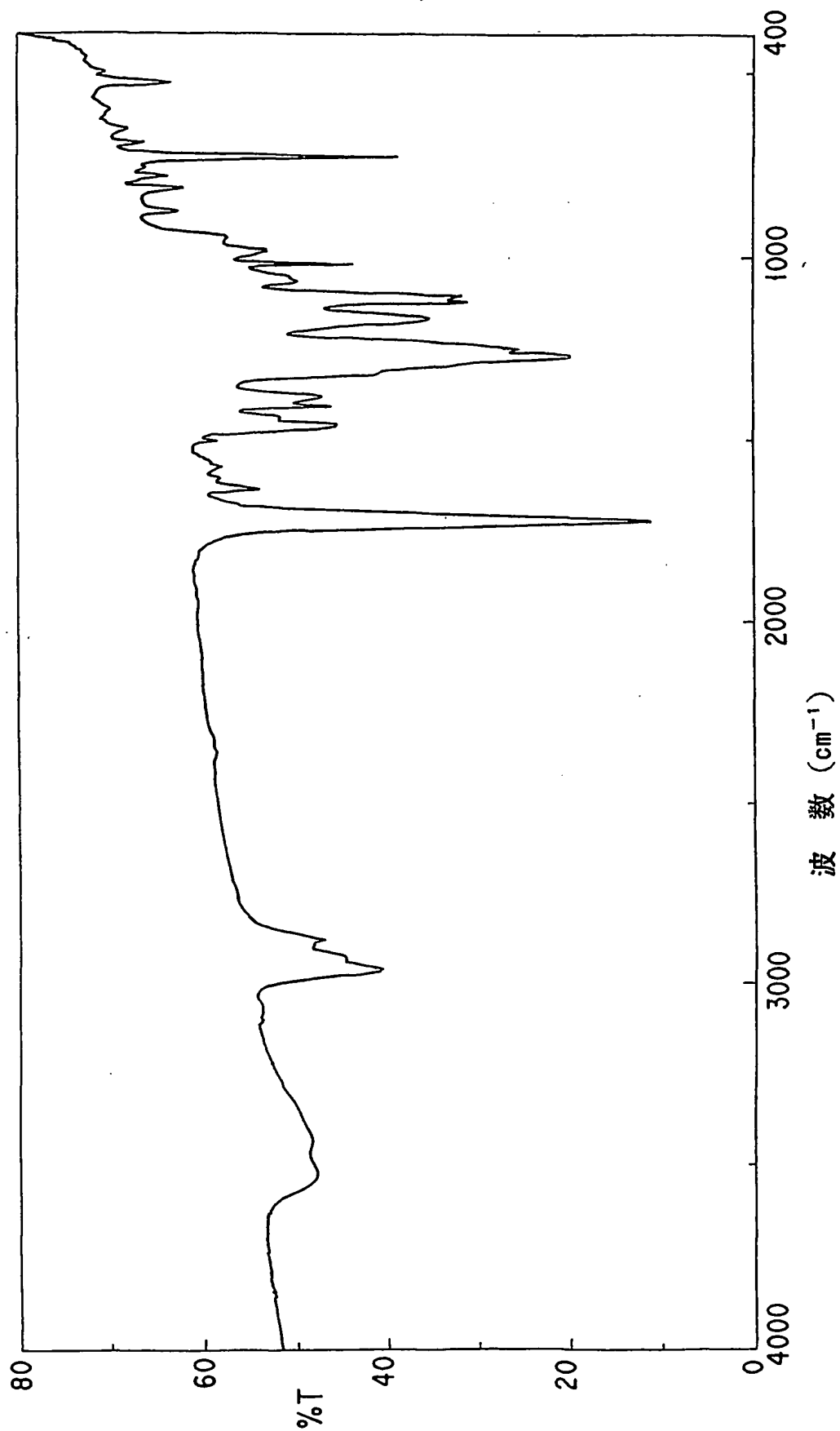
10 18. 前記活性エネルギー線硬化性樹脂(A)100質量部に対して、光重合開始剤(B)を0.1～30質量部、1分子中に少なくとも2つ以上のオキシラン基及び／又はオキセタニル基を有する化合物(D)を5～100質量部の割合で含有する請求項16に記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

19. さらに硬化促進剤を、前記化合物(D)のオキシラン基又はオキセタニル基1モルに対して0.1～25モル%の割合で含有する請求項16に記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

15 20. さらに充填剤、着色顔料、消泡剤、密着性付与剤、及びレベリング剤よりなる群から選ばれる少なくとも1種の添加剤を含有する請求項16に記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

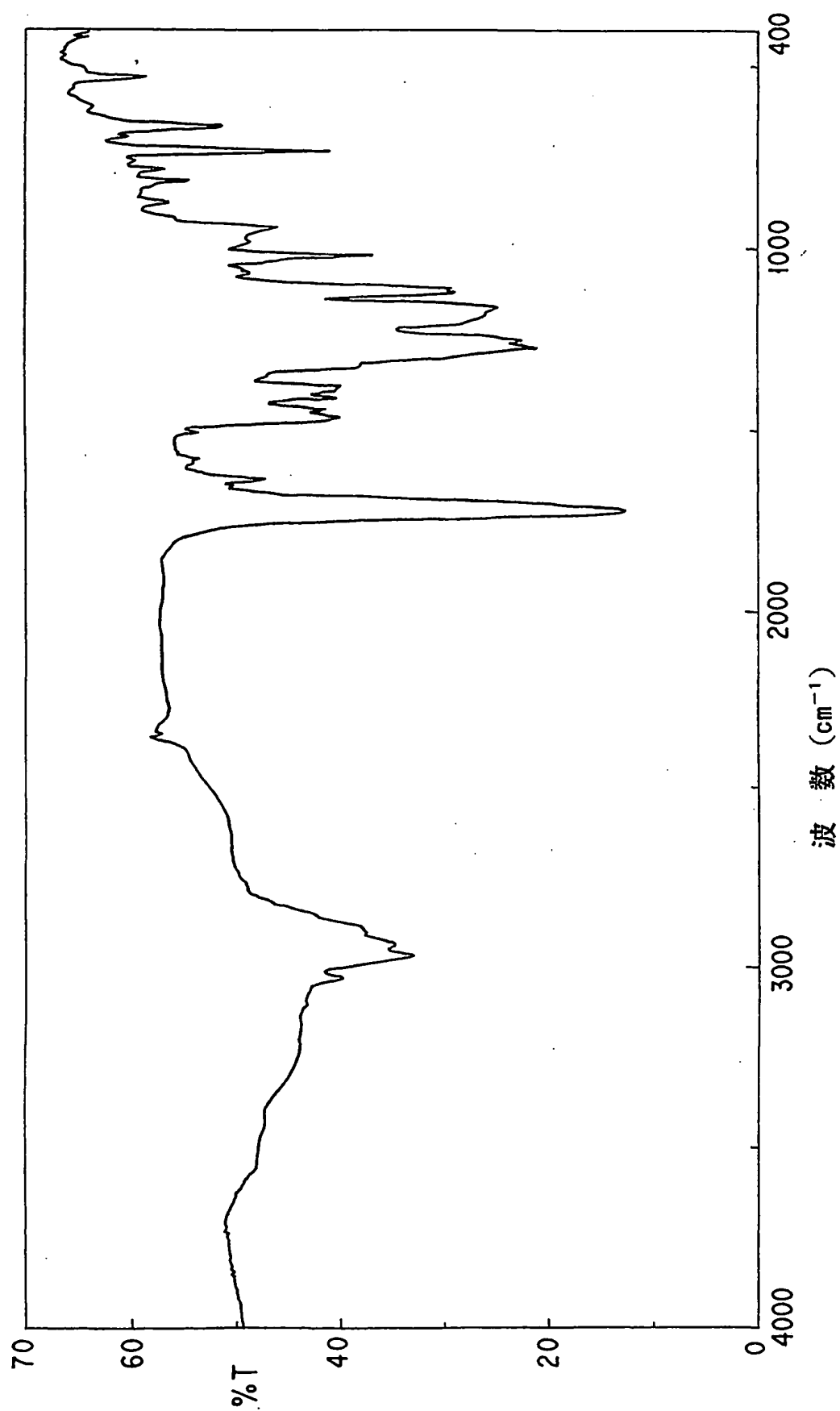
1/3

図 1



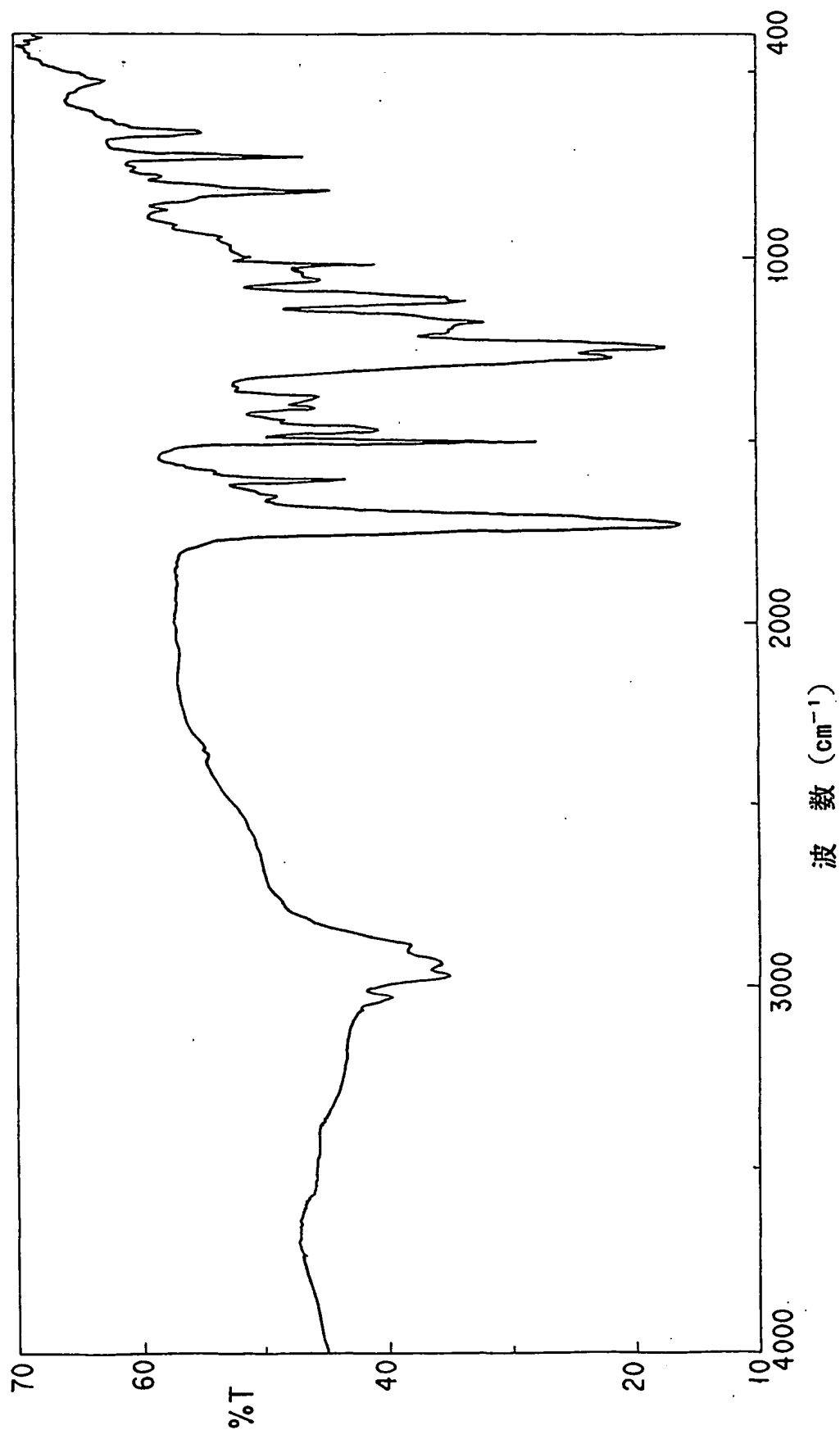
2/3

図 2



3 / 3

図 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01249

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G63/66, C08L67/07

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G63/00-63/91

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2002	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-40073 A (Ube Industries, Ltd.), 13 February, 2001 (13.02.01), Column 1, line 2 to column 2, line 10 (Family: none)	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
13 May, 2002 (13.05.02)Date of mailing of the international search report
28 May, 2002 (28.05.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. C08G 63/66, C08L 67/07

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C08G 63/00- 63/91

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2002年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-40073 A (宇部興産株式会社) 2001. 02. 13、第1欄第2行-第2欄第10行 (ファミリーなし)	1-20

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 05. 02

国際調査報告の発送日

28.05.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡



4 J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456